



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Glicólisis de PET usando como catalizadores sólidos recuperados de pilas

Cynthia Fuentes^{1*}, María Victoria Gallegos¹, Darío Moyano¹, Andrés Peluso¹, Susana Cortizo² y Jorge Sambeth¹.

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" CINDECA UNLP-CCT CONICET LA PLATA, 47 Nro 257 (1900), La Plata, Argentina.

²Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina.

*cyn.fuentess@gmail.com

Palabras Claves: polietilentereftalato, glicólisis, baterías agotadas, química verde

Resumen

Se analizó el uso de sólidos recuperados de pilas alcalinas como catalizadores en la reacción de glicólisis de Polietilentereftalato (PET), comparando una muestra comercial y de una botella de agua mineral. Los catalizadores evaluados fueron óxido de zinc comercial, óxido de zinc obtenido a partir del ánodo de una pila alcalina y óxido de zinc preparado mediante un proceso biohidrometalúrgico y posterior precipitación con Na_2CO_3 y tratamiento térmico. Las relaciones PET/Catalizador y PET/Etilenglicol usadas fueron 100:1 y 1:8, respectivamente. La temperatura de la reacción fue 196°C y el tiempo de reacción de 2 h. Tanto el PET como el monómero Bis-(2-Hidroxietil) tereftalato (BHET) purificado fueron caracterizados mediante las técnicas de FTIR, SEM y RMN. Los resultados señalan que los sólidos recuperados tienen una actividad catalítica mayor que el óxido comercial y que podrían actuar como catalizadores efectivos y amigables con el medio ambiente en el reciclado químico de PET.

Abstract

Solids recovered from spent alkaline and zinc-carbon batteries were used as catalyst in the glycolysis process of Polyethyleneterephthalate (PET) comparing a commercial sample and a bottle water sample. The catalysts evaluated were commercial zinc oxide, zinc oxide obtained from the spent alkaline anode and zinc oxide prepared employing a biohydrometallurgy process and subsequent precipitation with Na_2CO_3 and heat treatment. The molar ratio PET/catalyst and PET/ethylene glycol were 100:1 and 1:8, respectively. The reaction temperature was 196°C and the reaction time was 2 h. The PET samples and the purified monomer Bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) were characterized by FTIR, SEM y RMN. The results indicate that recovered solids have a higher catalyst activity than the commercial oxide and these could work as effective and eco-friendly catalysts in the chemical recycling of PET.

Introducción

El Polietilentereftalato (PET) es un polímero termoplástico lineal, pertenece a la familia de los poliésteres y por su naturaleza semicristalina se hace apto para la fabricación de fibras, películas, botellas y entre otros[1]. Debido a la creciente tendencia del empleo tanto en botellas y envases, el reciclado de este tipo de plástico se ha convertido en un tema de gran importancia, sumado a que su materia prima es un recurso no renovable y no son biodegradables[2].

Existen distintos procesos de despolimerización química del PET: la degradación hidrolítica en condiciones ácidas o básicas [3], la metanólisis, donde reacciona con metanol líquido o gaseoso para dar dimetiltereftalato (DMT) [4] y la glicólisis, que involucra la inserción de un diol, como etilenglicol (EG), mediante reacciones de transesterificación entre el diol y los grupos éster del PET para producir oligómeros y/o monómeros. Uno de los productos principales es el monómero bis-(2-hidroxietil)tereftalato (BHET) que puede ser fácilmente utilizado en la producción de PET virgen, mientras que los oligómeros pueden emplearse como bloques de construcción en la síntesis de otros polímeros de alto valor económico, como espumas de poliuretano, copoliésteres, entre otros [5].

La glicólisis se lleva a cabo en un rango de temperatura comprendido entre 180-240 °C y en presencia de un exceso del glicol [6]. Diferentes autores [7,8] han reportado uso de acetatos de metales como zinc, manganeso, cobalto como catalizadores para la glicólisis obteniendo conversiones de hasta el 98% con rendimientos al BHET cercanos al 80%. La presencia del metal en el catalizador es de suma importancia ya que es el responsable de activar al grupo carbonilo del éster de la cadena de PET para que se lleve a cabo la despolimerización[8].

Por otro lado, la recuperación de metales de pilas y baterías también ha sido planteada como una necesidad dada la problemática de la disposición final de estos residuos por la presencia de metales pesados como Zn, Ni, Cd, Mn, Fe, Al y trazas de Hg.

En función de los Principios de la Química Verde, se propone como objetivo de este trabajo estudio del uso de los óxidos provenientes de las pilas como catalizadores en la glicólisis de PET.

Experimental

Plásticos

Se trabajó con pellets de PET comercial (Sigma Aldrich, contiene 30% partículas de vidrio como reforzante; denominado PETp) y con PET proveniente de una botella de agua mineral (denominado PETb). Para las reacciones, se los trituran, lavaron con agua destilada y se los secaron a 50°C. La evaluación de la viscosidad intrínseca (η) de las muestras de PET fue determinada siguiendo la norma ISO 1628/5. Para ello se disolvieron las muestra a una concentración (C) de 5×10^{-3} g/ml empleando como solvente fenol: o-diclorobenceno (50:50). Las muestras se agitaron durante 4 h a una temperatura entre 80-100 °C hasta total disolución y luego se dejaron agitando a temperatura ambiente otras 20 h. La medida viscosimétrica se realizó empleando un viscosímetro tipo Ostwald a 25 °C.

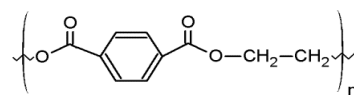


Figura 3. Estructura química de la unidad repetitiva de PET.

Preparación y caracterización de los catalizadores

Los sólidos recuperados ZnOpila y C-ZnO fueron evaluados como catalizadores. Estos fueron comparados con un óxido de zinc comercial (Alfa Aesar, JonhsonMattey Co 99,99%), llamado ZnOc. A partir de la separación del cátodo y en ánodo de las pilas alcalinas, el ánodo fue lavado, secado a 120°C y calcinado a 700°C durante 2 h (ZnOpila). Por otro lado, el ánodo luego de ser lavado y secado, se trató con ácido sulfúrico biogenerado. Se obtuvo una solución de iones Zn^{2+} a partir de la cual se sintetizó el sólido C-ZnO usando la técnica de precipitación con Na_2CO_3 . El sólido se secó y

calcinó a 500°C durante 2 h[9]. Todos los sólidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de reflectancia Difusa UV-VIS y Superficie Específica BET (S_{BET}).

Reacción de glicólisis

La reacción de glicólisis de PET con etilenglicol (Sigma Aldrich; denominado EG) se llevó a cabo en un reactor de vidrio de tres bocas operando a reflujo bajo presión atmosférica y temperatura controlada de 196°C y velocidad de agitación de 200-350 rpm. En todas las reacciones se utilizaron 2 g de PET y relaciones PET/CATALIZADOR y PET/EG de 100:1 y 1:8, respectivamente.

La Conversión de PET (C_{PET}) se calculó como se muestra en (1) donde P_{OP} y P_{FP} es el peso inicial y final de PET.

$$C_{PET}(\%) = \frac{P_{op} - P_{fp}}{P_{op}} \times 100 \quad (1)$$

Extracción, purificación y caracterización del monómero.

Finalizado el tiempo de reacción se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente y se agregaron 60 ml de agua destilada hirviendo manteniendo la temperatura a 90°C y agitación durante 60 min para disolver el monómero en la fase acuosa. A continuación, se agregaron 40 ml de agua destilada hirviendo y para la extracción del monómero se realizaron 2 filtraciones sucesivas en caliente (Munkutell, filtro de microfibras de vidrio MG-C 1.2 μm y 0,7 μm) [10]. El filtrado final que contiene producto, EG y catalizador, fue almacenado a 4°C en la heladera durante 16 h con el objetivo de cristalizar el monómero. Después de filtrarlo, el mismo fue lavado con agua destilada fría y secado a 60°C hasta alcanzar un peso constante. El monómero purificado fue caracterizado por FTIR, SEM-EDS y RMN de 1H y ^{13}C .

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se observan los resultados de la caracterización estructural de los catalizadores, destacándose la S_{BET} del C-ZnO.

Tabla 1. Determinación de S_{BET} y volumen de poro (V_{PORO}) de los catalizadores

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_{PORO} (cm^3/g)	Estructura Cristalográfica	Egap (eV)
ZnOc	3,0	0,014	Wurzita	3,18
ZnOpila	3,5	0,02	Wurzita	3,01
C-ZnO	9,0	0,18	Wurzita	2,98

La vinculación entre la viscosidad intrínseca $[\eta]$ y el peso molecular promedio viscosimétrico (M_n) queda determinada por la correspondiente ecuación de Mark-Houwink y los resultados se muestran en la Tabla 2. Los valores indican que el PETp corresponde a un PET de grado fibra, resultando en una viscosidad intrínseca menor que el PET de grado botella (10-40 vs. 70-85 ml/gr). Cabe destacar que la mayoría de las propiedades físicas y mecánicas del PET mejoran si el peso molecular aumenta y, esto se realiza mediante polimerización en fase sólida.

Los resultados de la actividad catalítica se observan en la Figura 1. Como primera conclusión se destaca por un lado, que los catalizadores reciclados poseen la mayor conversión y selectividad y por

Tabla 2. Determinación del M_n .

Muestra	$[\eta]$ (ml/g)	M_n (g/mol)*
PETp	42.35	22.235
PETb	84.05	60.915

*Ecuación Mark-Houwink:

$$[\eta] = 4.69 \cdot 10^{-2} M_n^{0.68}$$

otro, que depende del tipo de PET. Del análisis de la selectividad a BHET puede verse que tanto para el PETb como el PETp se alcanzan valores similares; 84% ZnOpila y 89% C-ZnO y 41% ZnOpila y 39% C-ZnO, respectivamente.

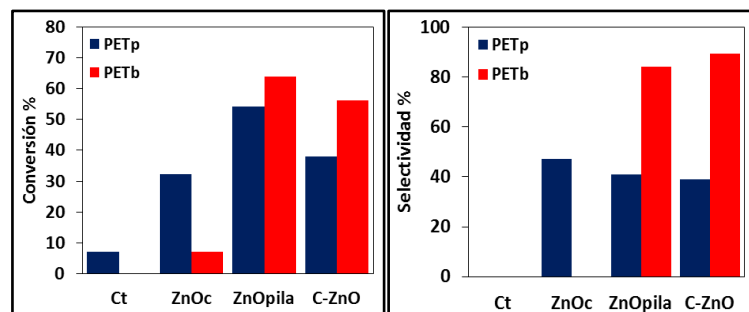


Figura 1. Efecto de los catalizadores en la C_{PET} y Selectividad.

En la Figura 2 se observan los espectros de IR de los monómeros purificados para cada PET. En general, se detectan la presencia de bandas similares en ambos tipos de plásticos, correspondientes a la banda del grupo $-OH$ a 3450 cm^{-1} y 1135 cm^{-1} C-O del éster, estiramiento $C=O$ a 1715 cm^{-1} , C-H alquílico a 2879 cm^{-1} y 2954 cm^{-1} y C-H aromáticos a 1411 cm^{-1} y 1504 cm^{-1} . Estos resultados indican la presencia del grupo éster y el anillo aromático en la estructura del producto.

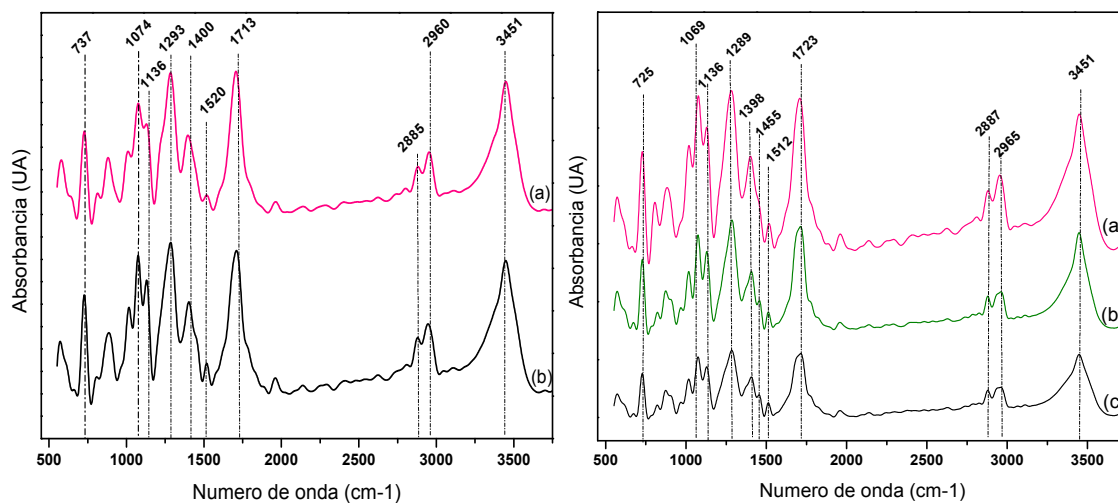


Figura 2. FTIR de los monómeros. A la izquierda glicólisis de PETb con: (a) ZnOpila y (b) C-ZnO; A la derecha: glicólisis de PETp con: (a) ZnOpila, (b) ZnOc y (c) C-ZnO.

En la Figura 3 se muestran las microfotografías correspondientes a los plásticos sin tratar (foto superior), en comparación con la fracción de PET+oligómeros de alto peso molecular que no reaccionaron y se obtuvieron en el primer filtrado. En el caso de PETp (Figura 3 izquierda), fueron notorios los cambios de longitud de las fibras y las fragmentaciones superficiales siendo mayores cuando se utilizaron los catalizadores. Por otro lado, en el PETb (Figura 3 derecha) sin tratar la superficie es lisa y la fragmentación fue parcial con el empleo del ZnOc concordando así con su bajo valor de C_{PET} y, en el resto de los casos se destacó el aumento en la ruptura obteniéndose fracciones más pequeñas. El análisis EDS detectó sólo la presencia de Si, Al, Mg y Ca en la muestra PETp. Asimismo, por esta técnica se analizó la presencia de Zn en el producto purificado con resultado negativo.

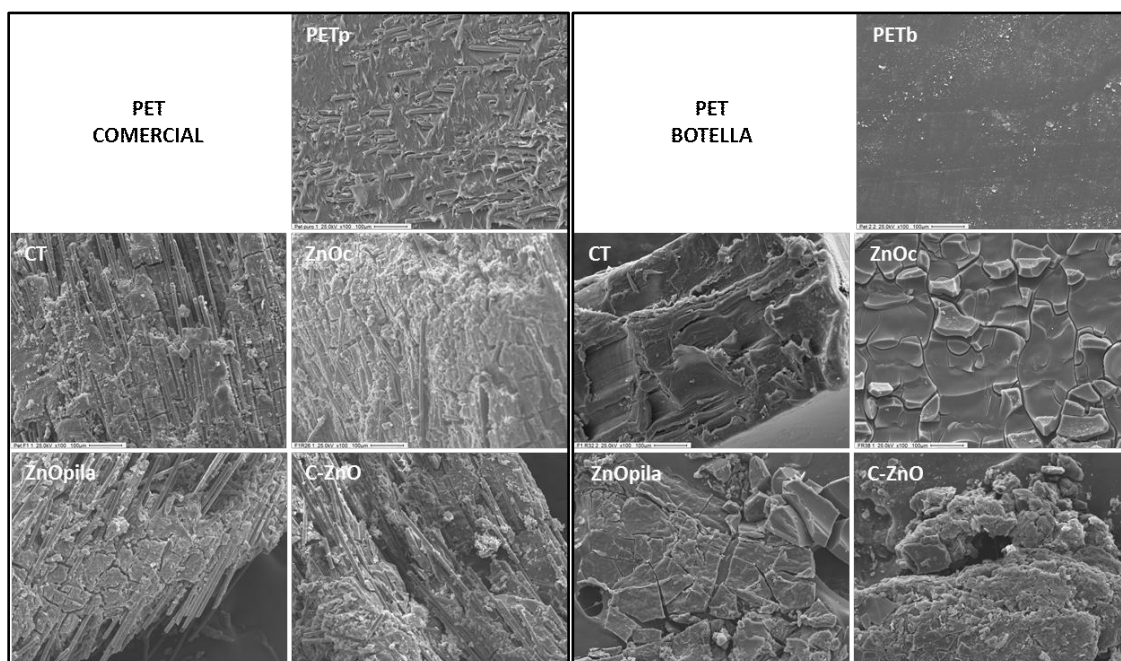
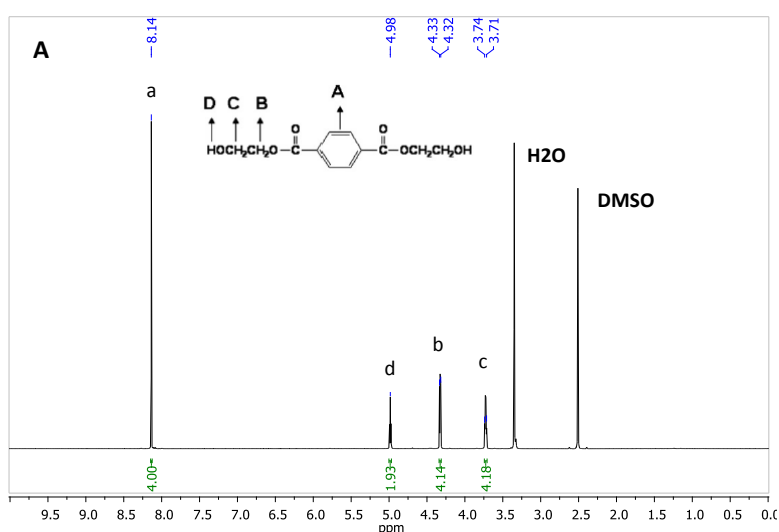


Figura 3. Análisis de los cambios morfológicos por SEM (X 100). Izquierda PETp donde: PETp es sin tratamiento; CT reacción sin catalizador; reacción con ZnOc, ZnOpila y C-ZnO. Derecha PETb donde: PETb sin tratamiento; CT reacción sin catalizador; reacción con ZnOc, ZnOpila y C-ZnO.

La estructura química de los productos fue analizada por RMN de ^1H y ^{13}C . Los espectros de ^1H y ^{13}C , en las Figuras 4A y 4B, indican sólo la formación del monómero BHET. ^1H (600M Hz, DMSO- d_6) $\delta_{\text{H}}8,14$ (s, 4H, protones aromáticos), $\delta_{\text{H}}4,98$ (s, 2H, -OH terminal), $\delta_{\text{H}}4,3$ (t, 4H, -CH₂cerca de grupo -COO-), y $\delta_{\text{H}}3,7$ (t, 4H, -CH₂cerca de -OH terminales). En los espectros de ^{13}C (150M Hz, DMSO- d_6) los picos $\delta_{\text{C}}59,4$, $\delta_{\text{C}}62,5$, $\delta_{\text{C}}129,9$, $\delta_{\text{C}}134,2$ y $\delta_{\text{C}}165,6$ ppm representan el esqueleto de carbono de la estructura química del BHET.



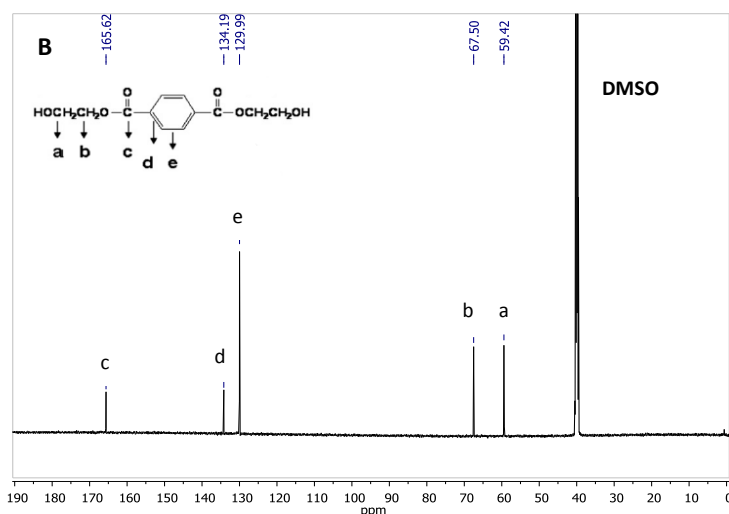


Figura 4. Espectros de ^1H (A) y ^{13}C (B) RMN del producto purificado de la reacción PETp con el sólido ZnOpila. En azul se muestran los picos y en verde los valores de las áreas. Se señala el pico del solvente utilizado.

Conclusión

Los resultados indican que la estructura morfológica del PET, fibra o botella, tiene un efecto en la disponibilidad de los grupos carbonilos del polímero para interaccionar con los cationes metálicos del catalizador. Además, se concluye que una mejor actividad catalítica estaría relacionada con una menor E_{gap} de los sólidos recuperados, lo cual está asociado a la presencia de vacancias de oxígeno. Finalmente, en función de los Principios de la Química Verde se pudo adoptar tecnologías limpias asociadas a la recuperación y reciclaje de recursos, mediante la utilización de sólidos provenientes de pilas alcalinas que demuestran ser aptos como catalizadores para la despolimerización química de residuos de PET.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Lic. Mariela Theiller, Sra. Graciela Valle, Lic. Pablo Fetsis, Dr. Gabriel Saticq y Dra. Tamara Oberti.

Referencias

- [1] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I. P. S. Ahuja, L. Feo, F. Fraternali; Compos. Part B Eng. (2016) 1–14.
- [2] M. Khoonkari, A. H. Haghighi, Y. Sefidbakht, K. Shekoohi, A. Ghaderian; Int. J. Polym. Sci. (2015).
- [3] G. P. Karayannidis, A. K. Nikolaidis, D. S. Achilias. Macromol. Mater. Eng. 291 (2006) 1338–1347.
- [4] N. E. Ikladios; J. Elastomers Plast. 32(2000) 140–151.
- [5] U. R. Vaidya, V. M. Nadkarni, J. Appl. Polym. Sci., 38(1989) 1179–1190.
- [6] M. Y. Abdelaal, T. R. Sobahi, M. S. I. Makki; Constr. Build. Mater. 25(2011) 3267–3271.
- [7] M. Imran, D. Kim, W. A. Al-Masry, S. Haider, S. M. Ramay; Polym. Degrad. Stab. 98(2013) 904–915.
- [8] L. Bartolome, M. Imran, B. G. Cho, D. H. Kim; Mater. Recycl.-Trends Perspect. (2012) 65–84.
- [9] M. V. Gallegos, L. R. Falco, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, H. J. Thomas; Waste Manag. 33(2013) 1483–1490.
- [10] I. Duque-Ingunza, R. López-Fonseca, J. Gutiérrez-Ortiz; J. Chem. Technol. Biotechnol. 89 (2014) 97–103.